

<報文>酸化ゲルマニウムの水素による還元平衡について

著者	小野 健二, 松島 知夫, 稲田 陽一
雑誌名	東北大学選鉱製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	11
号	2
ページ	155-158
発行年	1956-02-20
URL	http://hdl.handle.net/10097/32251

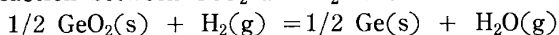
酸化ゲルマニウムの水素による還元平衡について

小野 健二* 松島 知夫* 稲田 陽一*

On the Equilibrium in the Reduction of Germanium Dioxide by Hydrogen.
By Kenji ONO, Tomoo MATSUSHIMA and Yôichi INADA.

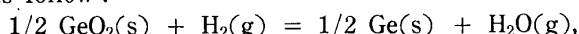
The equilibrium in the reduction of germanium dioxide by hydrogen was measured by the flow method.

The reaction between GeO_2 and H_2 is shown as follows :



The equilibrium constant and the standard free energy change of the reaction was determined from the experimental results within the range of temperature 410–500°C.

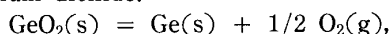
The simple experimental equations representing the temperature dependence of the reaction are obtained as follow :



$$\log K_p = -2,734/T + 2.28$$

$$\Delta F^\circ = 12,508 - 10.43 T$$

By combining the above equations with the preliminary data on the equilibrium reaction between H_2 and O_2 , the thermodynamic equations are deduced for the illustration of the dissociation of germanium dioxide.



$$\Delta F^\circ = 141,156 + 6.82 T \log T - 59.58 T$$

$$\log P_{\text{O}_2} = -30,854/T - 1.49 \log T + 13.02$$

From this result the heat of formation of germanium dioxide – 141.8 Kcal./mole at 298°K is obtained by permitting the use of known entropy data.

(Received Nov. 15, 1955)

1. 結 言

近年トランジスタの發達と共に金屬ゲルマニウムの重要性が増して來た。この金屬ゲルマニウムは普通酸化ゲルマニウムを水素で還元して得られており、その還元反應の平衡關係を明らかにする目的を以て本實驗を行つたのでその概要を報告する。

2. 實驗裝置及び方法

a) 實 驗 裝 置

著者等の一人¹⁾が Ge 硫化物の H_2 還元平衡の測定に用いた裝置と略同一のものを使用し、唯生成する H_2O の捕集に P_2O_5 を充填した U 字管を用いた。

電解により得られた H_2 は CaCl_2 , P_2O_5 , Pd-アスベストにより精製して反應管内に目的温度に豫熱して導いた。反應管は内徑 20mm, 長さ約 350mm で, GeO_2 を充す容器は長さ 50mm, 巾 10mm, 深さ 6mm の透明石英ボートを使用した。又反應管内の空間體積を小さくする爲外徑 18mm, 長さ 230mm の不透明石英封管を挿入した。反應管の瓦斯の出口は細管とし P_2O_5 を充填した U 字管に到る導管は生成する H_2O の凝縮を防ぐ爲ニクロム線を捲いて加熱し保温した。

b) 實 驗 方 法

透明石英ボートに試料 500mg を均一に盛り。これを反應管に入れ更に不透明石英封管を挿入した後裝置の全系路を H_2 で完全に置換する。次いで目的温度よりやや高目に保つた可動爐を移動し迅速に反應管を目的温度に保持する。温度は豫め補正した Pt-Pt-Rh 熱電對を石英ボートの直上に挿入して測定した。

反應により生成した H_2O は反應管の出口へ並列に並べた P_2O_5 を充填した U 字管に 20min 乃至 30min の一定間隔の時間で交互に導き U 字管の重量増加から生成量が求められる。

c) 試料

實驗に用いた GeO_2 の純度は 99.999% で、これを $1,000^\circ\text{C}$ で約 1 hr 加熱し附着水分を完全に除去したものを用いた。

3. 實驗結果及び考察

GeO_2 を H_2 で還元すると最後には金屬 Ge が得られるが、この化學變化の過程で安定な GeO (s) が生成されるかどうかと言ふ事が問題となつてくる。W. Bues, H. von Wartenberg²⁾等は GeO_2 と Ge との混合物を眞空の石英管中に封入しこれを豫め同一管内に封入してある Ni 板上に昇華凝縮した物質について電子廻折の結果高度の無定形物質である事を認め、又生成熱、比重等の測定結果からこの昇華物が GeO (s) であるとして居る。

又この GeO (s) を用いて GeO (s) = GeO (g) に於ける平衡壓を $915\sim 978^\circ\text{K}$ の溫度範圍で測定した。更に $1/2\text{Ge}$ (s) + $1/2\text{GeO}_2$ (s) = GeO (g) に於ける平衡壓を靜的方法では $1,027\sim 1,123^\circ\text{K}$, 流動法では $980, 1,081^\circ\text{K}$ で測定し併せて $1/2\text{Ge}$ (s) + $1/2\text{GeO}_2$ (s) = GeO (s) の生成熱を算出した。

之に反して W. L. Jolly, W. M. Latimer³⁾ 等は GeO_2 と Ge との混合物を用い $1/2\text{Ge}$ (s) + $1/2\text{GeO}_2$ (s) = GeO (g) の平衡壓を $758\sim 859^\circ\text{K}$ の溫度範圍で Kundsén 法で測定し、更に多くの他の熱力學的數値によつて計算し、W. Bues, H. von Wartenberg の測定値と比較検討した。其の結果相互反應により GeO (s) を生じ、これと GeO (g) が平衡を保つと言ふ考へ方を誤りだと指摘している。即ち同氏等の結果によると GeO (s) は非常に熱力學的に不安定な物質であると言はれて居る。

第 1 表 GeO_2 の水素還元平衡測定値
溫度 500°C

流速 (cc/min)	12.55	11.30	9.35	8.37	6.97	0
$(\text{H}_2\text{O})/(\text{H}_2) \times 10^2$	4.91	4.97	5.07	5.12	5.21	5.58*

溫度 475°C

流速 (cc/min)	12.55	11.16	9.06	7.67	5.58	0
$(\text{H}_2\text{O})/(\text{H}_2) \times 10^2$	3.31	3.37	3.58	3.64	3.84	4.26*

溫度 450°C

流速 (cc/min)	12.55	10.14	8.79	6.97	5.58	0
$(\text{H}_2\text{O})/(\text{H}_2) \times 10^2$	2.28	2.50	2.51	2.68	2.80	3.19*

溫度 430°C

流速 (cc/min)	12.15	9.76	7.67	6.27	5.58	0
$(\text{H}_2\text{O})/(\text{H}_2) \times 10^2$	1.79	1.89	2.03	2.07	2.23	2.50*

溫度 410°C

流速 (cc/min)	12.55	11.16	9.76	8.37	6.97	0
$(\text{H}_2\text{O})/(\text{H}_2) \times 10^2$	1.03	1.14	1.24	1.29	1.40	1.83*

* 外挿値

2) Bues, W. und H. von Wartenberg : Z. anorg. u. allgem. Chem., 266 (1951), 281.

3) Joll, W. L. and W. M. Latimer : J. Am. Chem. Soc. 74 (1952), 5757.

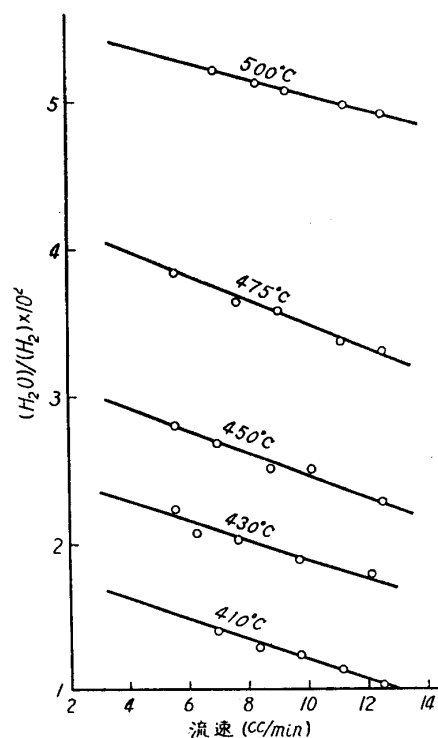
著者等の本実験に於ては、 $\text{GeO}(\text{s})$ を不安定なものと考へ、還元反応を $1/2\text{GeO}_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) = 1/2\text{Ge}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ とし、一部生成した $\text{Ge}(\text{s})$ と残留せる未反応の $\text{GeO}_2(\text{s})$ との相互反応による $\text{GeO}(\text{g})$ が生じたとしても、W. L. Jolly, M. Latimer 等の結果によると、この反応の平衡圧は $483 \sim 586^\circ\text{C}$ では $10^{-6} \sim 10^{-8} \text{atm.}$ 程度であるので無視し得る。

更に Ge と H_2 との反応による水素化物 GeH_4 , Ge_2H_6 , Ge_3H_8 等の生成が考慮されるが先に著者の一人¹⁾ が Ge 硫化物の水素還元に関する報告でも述べた如く之等水素化物は $340 \sim 360^\circ\text{C}$ で分解する爲本実験では生成しないと考へられる。

又 GeO_2 の蒸気圧も丹羽⁴⁾ の報告から無視し得る。又生成した Ge の蒸気圧も A. W. Searcy⁵⁾ の熔融 Ge の蒸気圧の測定結果から推定して無視し得ると思はれる。

前述の実験方法により一定時間反応後のU字管の増量即ち H_2O 生成量と H_2 の流速とがわかれば $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} = (\text{H}_2\text{O})/(\text{H}_2)$ の値が求まる。此の値を各温度について種々の流速を選んで測定した結果を第1表に示す。又 $(\text{H}_2\text{O})/(\text{H}_2)$ と H_2 の流速との間には第1圖の如き関係が見出される。即ちこの圖から明らかな如く所要温度に於ける $(\text{H}_2\text{O})/(\text{H}_2)$ と H_2 の流速との間には直線関係が得られるので各直線について最小自乗法により求めた関係式から H_2 の流速を零に外挿した場合の $(\text{H}_2\text{O})/(\text{H}_2)$ を平衡状態に於ける平衡恒数 K_p とした。この値を第1表の右端の行に示す。

この結果から $\log K_p$ と $1/T$ との関係は第2表に示すが如くであつて、第2圖に示す様に兩者の間には直線関係が成立つことが知られる。

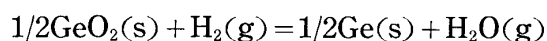


第1圖 水素の流速と $(\text{H}_2\text{O})/(\text{H}_2)$ との関係

第2表 GeO_2 の水素還元平衡恒数と温度の関係

温度 ($^\circ\text{C}$)	410	430	450	475	500
絶対温度 ($^\circ\text{K}$)	683	703	723	748	773
$1/T \times 10^4$	14.64	14.22	13.83	13.36	12.93
$K_p \times 10^3$	1.84	2.50	3.19	4.26	5.58
$\log K_p$ { (測定)	- 1.735	- 1.602	- 1.496	- 1.371	- 1.253
{ (計算)	- 1.723	- 1.607	- 1.501	- 1.372	- 1.255

従つて平衡恒数の温度函数式は (1) 式の如くなる。



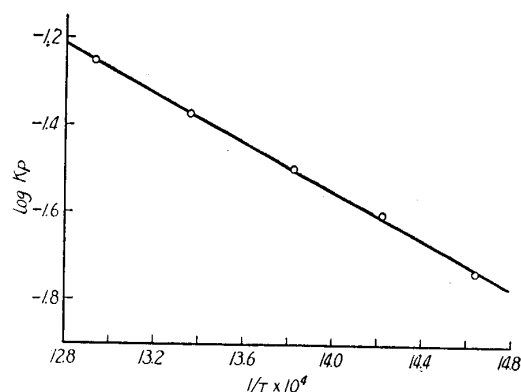
$$\log K_p = -2,734/T + 2.28 \quad (1)$$

(1)式による計算結果は第2表の下段に示す如く測定値をよく再現し得る。

更にこの反応の標準遊離エネルギー変化は次式によつてその温度変化による傾向が得られる。

$$\Delta F^\circ = 12,508 - 10.43T \quad (2)$$

次に $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 生成反応の標準遊離エネルギー變



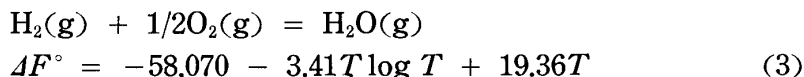
第2圖 $\log K_p$ と $1/T$ との関係

4) 丹羽貴知識：1954年日本化学會，第7年會講演會報告。

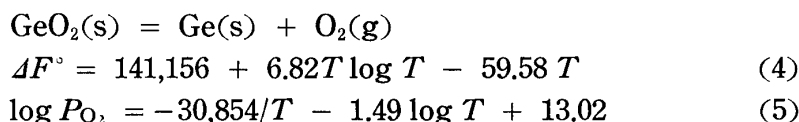
5) Searcy, A. W. : J. Am. Chem. Soc., 74 (1952), 4789.

化の温度函数式として Lewis, Randall⁶⁾ との結果を組合せることから GeO_2 の解離圧及び標準遊離エネルギー變化の温度函数式が得られる.

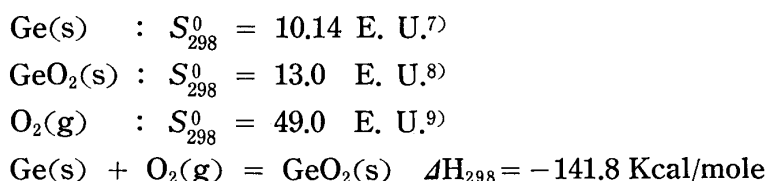
Lewis, Randall の式は本実験結果得られた (2) 式と組合せる場合複雑に過ぎるので著者等は同氏等の結果を次の (3) 式で表はすこととする. この簡略式は $300 \sim 1,000^\circ \text{K}$ の温度範囲では殆んど完全に一致する.



従つて (2) 式と組合せて (4), (5) 式が得られる.



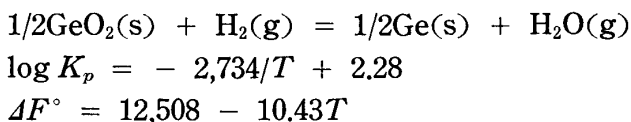
又 (4) 式と Ge , GeO_2 , O_2 の各エントロピーの値を用いて $\text{GeO}_2(\text{s})$ の生成熱を求めて見ると次の結果が得られる.



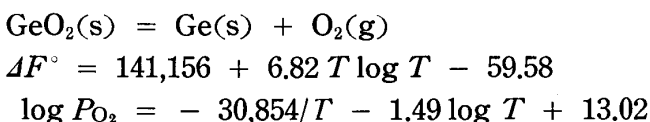
この結果は G. Becker, W. A. Roth¹⁰⁾ による $-128.1 \text{ Kcal./mole}$, H. Hahn, R. Juza¹¹⁾ による $-128.6 \text{ Kcal./mole}$, 及び W. L. Jolly, W. M. Latimer³⁾ の求めた $-129.2 \text{ Kcal./mole}$ 等の値に略近いものである.

4. 総 括

GeO_2 の H_2 による還元平衡測定を流動法で $410 \sim 500^\circ \text{C}$ の温度範囲で測定しその平衡恒数を求め次の実験式を得た.



又本実験結果から GeO_2 の解離圧及び生成熱を算出し次の値を得た.



又



本研究に要した経費の一部は文部省科学研究費によつた事を附記し感謝の意を表する.

6) Lewis and Randall: Thermodynamics, (1934), 485~575.

7) Hart, D.: J. Phys. Chem. 56 (1952), 204.

8) ibid.

9) U. S. Bur. of Mines, Bull. 476 (1949).

10) Becker, G. and W. A. Roth: Z. physik. Chem. A 161 (1932), 69.

11) Hahn, H. and R. Juza: Z. anorg. u. allgem. Chem. 244 (1940), 120.